

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-196572

(43)Date of publication of application : 07.11.1984

(51)Int.Cl.

H01M 4/60

(21)Application number : 58-069937

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK
HITACHI LTD

(22)Date of filing : 22.04.1983

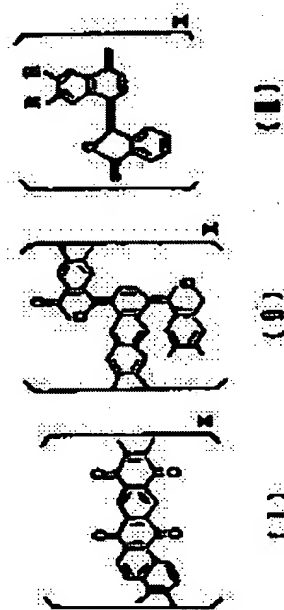
(72)Inventor : KOBAYASHI MASAO

(54) CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a cell having high energy density, high charge/discharge efficiency, long cycle life, low self-discharge rate and flat discharge voltage by employing polyacene quinone radical copolymer for the electrode.

CONSTITUTION: Polyacene quinone radical copolymer is produced through reaction between acid anhydride and aromatic compound and has different structural formula in accordance to the acid anhydride and aromatic compound to be employed. Said polyacene quinone radical copolymer may be employed as a film, powder, short fiber, etc. while other conductive material such as graphite, carbon black, acetylene black, metal powder, carbon fiber, etc. may be mixed or a metal mesh may be placed as a current collector. Conductive radical copolymer to be produced by doping said radical copolymer can also be employed for the positive or negative electrode.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—196572

① Int. Cl.³
H 01 M 4/60

識別記号

庁内整理番号
2117—5H

⑬ 公開 昭和59年(1984)11月7日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ 電 池

東京都港区芝大門1丁目13番9号

① 特 願 昭58—69937

① 出 願 人 株式会社日立製作所

② 出 願 昭58(1983)4月22日

東京都千代田区丸の内一丁目5

③ 発 明 者 小林征男

番1号

東京都世田谷区玉川4—19—14

④ 代 理 人 弁理士 菊地精一

⑤ 出 願 人 昭和電工株式会社

明 細 書

1. 発明の名称

電 池

2. 特許請求の範囲

ポリアセンキノラジカル重合体または該ラジカル重合体にドーパントをドーブして得られる電導性ラジカル重合体を正極または負極のいずれか一方の極に用いた電池。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ポリアセンキノラジカル重合体または該ラジカル重合体にドーパントをドーブして得られる電導性ラジカル重合体を正極または負極のいずれか一方の極に用いた電池に関する。

遷移金属化合物と有機金属化合物とからなる、いわゆるチーグラ—ナツタ触媒を用いてアセチレンを重合して得られるアセチレン高重合体はその電気伝導度が半導体領域にあることにより、電気・電子素子として有用な有機半導体材料であることはすでに知られている。

アセチレン高重合体の実用的成形品を製造する方法としては、

(イ) 粉末状アセチレン高重合体を加圧成形する方法、および

(ロ) 特殊な重合条件下で重合と同時に膜状に成形して、繊維状微結晶(フィブリル)構造を有し、かつ機械的強度の大きい膜状アセチレン高重合体を得る方法(特公昭48—32581号)、

が知られていた。

上記(イ)の方法で得られる粉末状アセチレン高重合体成形品を BF_3 、 BCl_3 、 HCl 、 Cl_2 、 SO_2 、 NO_2 、 HCN 、 O_3 、 NO 等の電子受容性化合物(アクセプター)で化学的に処理すると電気伝導度が最高3桁上昇し、逆にアンモニアやメチルアミンのような電子供与性化合物(ドナー)で処理すると電気伝導度が最高4桁低下することも知られている[D. J. Berets et al., Trans. Faraday Soc., 64, 823 (1968)]。

また、(ロ)の方法で得られる膜状アセチレン高重

合体に、 I_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 ICl 、 IBr 、 AsF_5 、 SbF_5 、 PF_5 等の如き電子受容性化合物またはNa、K、Liの如き電子供与性化合物を化学的にドーブすることによつてアセチレン高重合体の電気伝導度を $10^{-1} \sim 10^3 \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ の広い範囲にわたつて自由にコントロールできることもすでに知られている〔J. C. S. Chem. Comm., 578 (1977), Phys. Rev. Lett., 39, 1098 (1977), J. Am. Soc., 100, 1013 (1978), J. Chem. Phys., 69, 5098 (1978)〕。このドーブされた膜状アセチレン高重合体を一次電池の正極の材料として使用するという考えもすでに提案されている (Molecular Metals, NATO Conference Series, Series VI, 471-489 (1978))。

一方、前記の化学的にドーピングする手法以外に、電気化学的に ClO_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 AsF_4^- 、 CF_3^- 、 SO_3^- 、 BF_4^- 等の如きアニオンおよび R_4N^+ (R : アルキル基)の如きカチオンをアセチレン高重合体にドーブしてP型およびn型の電導性ア

(3)

この場合、開放端電圧 (V_{oc}) は2.8 V、短絡電流密度は $5 mA/cm^2$ であり、電解液に過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を使用した場合、開放端電圧は2.5 V、短絡電流密度は約 $3 mA/cm^2$ であつた。

この電池は、電極として軽量化および小型化が容易なアセチレン高重合体をその電極材料として用いているので、高エネルギー密度を有する軽量化・小型化が容易でかつ安価な電池として注目を集めている。また、特開昭56-136469号では、アセチレン高重合体以外にもポリ(p-フェニレン)、ポリ(m-フェニレン)、ポリ(硫化フェニレン)、ポリ(フェニルアセチレン)、ポリピロール等も電極材料として有用であることが開示されている。しかし、今までに知られている前記した主鎖に共役二重結合を有する高分子化合物を両極の活性物質として用いた電池のサイクル寿命、放電時の電圧平坦性、充・放電効率等の性能は必ずしも満足できるものではなかつた。

本発明者は、上記の点に鑑みて、高エネルギー

(5)

セチレン高重合体を製造する方法もすでに開示されている〔J. C. S. Chem. Comm., 1979, 594, C&EN Jan. 26, 39 (1981), J. C. S. Chem. Comm., 1981, 317〕。そして(4)の方法で得られる膜状アセチレン高重合体を用いて電気化学的ドーピングを利用した再充電可能な電池が報告されている (Paper Presented at the International Conference on Low Dimensional Synthetic Metals, Hersingor, Denmark, 10~15, August 1980)。この電池は(4)の方法で得られる、例えば0.1 mmの厚さのアセチレン高重合体フィルム二枚をそれぞれ正・負の電極とし、ヨウ化リチウムを含むテトラヒドロフラン溶液にこれを浸して9 Vの直流電源につなぐとヨウ化リチウムが電気分解され、正極のアセチレン高重合体フィルムはヨウ素でドーブされ、負極のアセチレン高重合体フィルムはリチウムでドーブされる。この電解ドーピングが充電過程に相当することになる。ドーブされた二つの電極に負荷をつなげばリチウムイオンとヨウ素イオンが反応して電力が取り出せる。

(4)

密度を有し、サイクル寿命、充・放電効率及び放電時の電圧の平坦性が良好で、軽量化、小型化が容易で、かつ安価な電池を得るべく種々検討した結果、本発明を完成したものである。

即ち、本発明はポリアセンキノンラジカル重合体または該ラジカル重合体にドーバントをドーブして得られる電導性ラジカル重合体を正極または負極のいずれか一方の極に用いた電池に関する。

本発明の方法によつて得られる電池は、前記した主鎖に共役二重結合を有する高分子化合物または該高分子化合物にドーバントをドーブして得られる電導性高分子化合物を両極として用いた電池に比較して、一次電池の場合は、(i)放電容量が大きい、(ii)放電時の電圧の平坦性が良好である、(iii)自己放電が少ない、という利点を有し、一方、二次電池の場合には、(i)エネルギー密度が大きい、(ii)放電時の電圧の平坦性が良好である、(iii)自己放電が少ない、(iv)充・放電の繰り返しの寿命が長い、という利点を有すが、本発明の特徴を最大限に発揮する電池としては、二次電池がより好適である。

(6)

本発明で用いられるポリアセンキノンラジカル重合体は、酸無水物と芳香族化合物との反応によつて得られる。ここでいう酸無水物の具体例としては、無水ピロメリット酸、無水フタル酸、無水メリット酸等があげられ、また、芳香族化合物の具体例としては、ピフェニル、ターフェニル、ナフタレン、アンスラセン、フェナンスレン、ピレン、クリセン、トリフェニルクロロメタン、トリフェニルメタン、フルオロアンスレン、ジベンズピレン、ピセン、アクリジン、フェナジン、フェノチアジン、フェロセン等があげられるが、必ずしもこれ等に限定されるものではない。ポリアセンキノンラジカル重合体の構造式は、用いる酸無水物および芳香族化合物の種類によつて異なるため一般式で表わすことは困難であるが、その具体例として(I)、(II)または(III)式の構造を有する重合体をあげることができるが、これらに限定されるものではないことは言うまでもない。

(7)

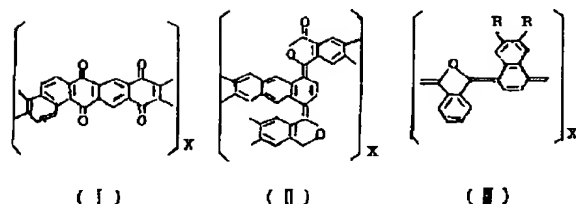
材料、例えばグラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、金粉、炭素繊維等を混合することも、また、集電体として金属網等を入れることも一向に差し支えない。

本発明の電池の正極または負極の電極としては、ポリアセンキノンラジカル重合体ばかりでなく該ラジカル重合体にドーバントをドーピングして得られる電導性ラジカル重合体も用いることができる。

ポリアセンキノンラジカル重合体へのドーバントのドーピング方法は、化学的ドーピングおよび電気化学的ドーピングのいずれの方法を採用してもよい。

化学的にドーピングするドーバントとしては、従来知られている種々の電子受容性化合物および電子供与性化合物、即ち、(I)ヨウ素、臭素およびヨウ化臭素の如きハロゲン、(II)五フッ化ヒ素、五フッ化アンチモン、四フッ化ケイ素、五塩化リン、五フッ化リン、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、フッ化アルミニウム、 NbF_5 、 TaF_5 、 WF_6 、 $FeCl_3$ および $CdCl_2$ 等の如き金属ハロゲン化

(9)



これらポリアセンキノンラジカル重合体の具体例及びその製造法については H. A. Pohl and E. H. Englehardt, J. Phys. Chem., 66, 2085 (1962), J. W. Mason, H. A. Pohl and R. D. Hartman, J. Polym. Sci., Part C, 17, 187 (1967) に記載されており、本発明で用いられるポリアセンキノンラジカル重合体はこれらに記載されている方法によつて製造することができるが、必ずしもこれらの方法にのみ限定されるものではない。

本発明において用いられるポリアセンキノンラジカル重合体は膜状、粉末状、短繊維状等、いずれの形態のものも用いることができる。また、ポリアセンキノンラジカル重合体に他の適当な導電

(8)

物、(III)硫酸、過塩素酸、硝酸、フルオロ硫酸、トリフルオロメタン硫酸およびクロロ硫酸の如きプロトン酸、(IV)三酸化イオウ、二酸化窒素、ジフルオロスルホンルパーオキシドの如き酸化剤、(V) $AgClO_4$ 、(VI)テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、クロラニール、2, 3-ジクロル-5, 6-ジシアノバラベンゾキノン、2, 3-ジブロム-5, 6-ジシアノバラベンゾキノン、(VII) CrO_2Cl_2 、 $VOCl_3$ 、(VIII) $NO^+SbF_6^-$ 、 $NO_2^+SbF_6^-$ 、 $NO^+AsF_6^-$ 、 $NO^+PF_6^-$ 、 $NO_2^+PF_6^-$ 、 $NO^+BF_4^-$ 、 $NO^+ClO_4^-$ 、(IX) 2, 4, 6-トリニトロフェノール、2, 4, 6-トリニトロフェニルカルボン酸、(X) Li, Na, K の如きアルカリ金属等をあげることができる。

一方、電気化学的にドーピングするドーバントとしては、(i) PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 $SbCl_6^-$ の如き Va 族の元素のハロゲン化物アニオン、 BF_4^- の如き IIa 族の元素のハロゲン化物アニオン、 I_3^- 、 Br^- 、 Cl^- の如きハロゲンアニオン、

(10)

$\text{C}\ell\text{O}_4^-$ の如き過塩素酸アニオンなどの陰イオン・ドーバント(いずれもP型電導性重合体を与えるドーバントとして有効)および(II) Li^+ 、 K^+ 、 Na^+ の如きアルカリ金属イオン、 R_4N^+ (R: 炭素数1~20の炭化水素基)の如き4級アンモニウムイオンなどの陽イオン・ドーバント(いずれもn型電導性重合体を与えるドーバントとして有効)等をあげることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

上述の陰イオン・ドーバントおよび陽イオン・ドーバントを与える化合物の具体例としては LiPF_6 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiC}\ell\text{O}_4$ 、 NaI 、 NaPF_6 、 NaSbF_6 、 NaAsF_6 、 $\text{NaC}\ell\text{O}_4$ 、 KI 、 KPF_6 、 KSbF_6 、 KAsF_6 、 $\text{KC}\ell\text{O}_4$ 、 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]^+ \cdot (\text{AsF}_6)^-$ 、 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]^+ \cdot (\text{PF}_6)^-$ 、 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]^+ \cdot \text{C}\ell\text{O}_4$ 、 $\text{LiAlC}\ell_4$ 、 LiBF_4 等をあげることができるが必ずしもこれ等に限定されるものではない。これらのドーバントは一種類、または二種類以上を混合して使用してもよい。

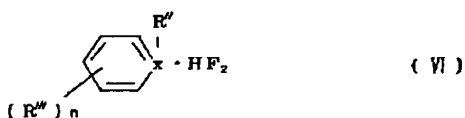
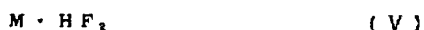
前記以外の陰イオン・ドーバントとしては HF_2^-

(11)



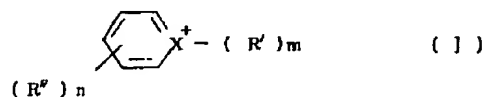
[上式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は水素原子(R^1 、 R^2 、 R^3 は同時に水素原子であることはない)、炭素数1~15のアルキル基、アリル(allyl)基、炭素数6~15のアリール(aryl)基または $-\text{OR}^2$ 基、但し R^2 は炭素数が1~10のアルキル基または炭素数6~15のアリール(aryl)基を示し、 R^4 は水素原子、炭素数が1~15のアルキル基、炭素数6~15のアリール基である。]

用いられる HF_2^- アニオンは通常、下記的一般式(IV)、(V)または(VI)：



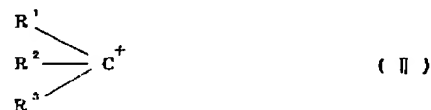
(13)

アニオンであり、また、前記以外の陽イオン・ドーバントとしては次式(II)で表わされるピリリウムまたはピリジニウム・カチオン：



(式中、Xは酸素原子または窒素原子、 R' は水素原子または炭素数が1~15のアルキル基、炭素数6~15のアリール(aryl)基、 R'' はハロゲン原子または炭素数が1~10のアルキル基、炭素数が6~15のアリール(aryl)基、mはXが酸素原子のとき0であり、Xが窒素原子のとき1である。nは0または1~5である。)

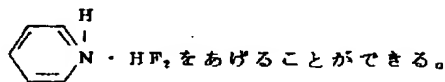
または次式(III)もしくは(IV)で表わされるカルボニウム・カチオン：



および

(12)

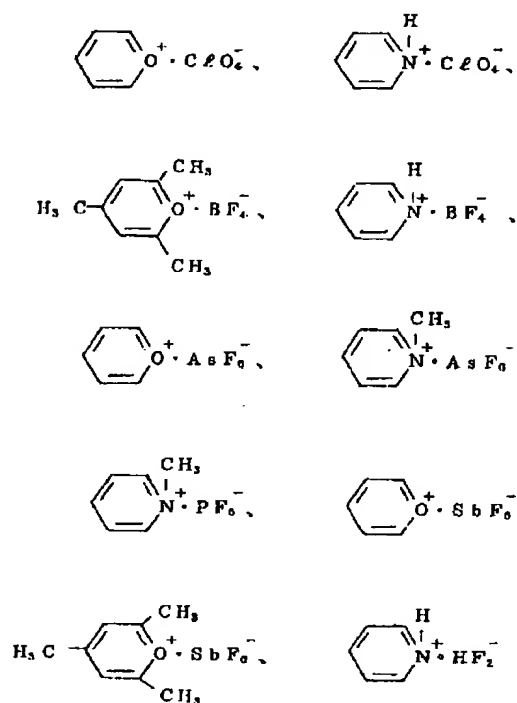
[但し、上式中 R' 、 R'' は水素原子または炭素数が1~15のアルキル基、炭素数6~15のアリール(aryl)基、 R''' は炭素数が1~10のアルキル基、炭素数6~15のアリール(aryl)基、xは酸素原子または窒素原子、nは0または5以下の正の整数である。Mはアルカリ金属である]で表わされる化合物(フッ化水素塩)を支持電解質として用いて適当な有機溶媒に溶解することによつて得られる。上式(IV)、(V)および(VI)で表わされる化合物の具体例としては $\text{H}_4\text{N} \cdot \text{HF}_2$ 、 $\text{Bu}_4\text{N} \cdot \text{HF}_2$ 、 $\text{Na} \cdot \text{HF}_2$ 、 $\text{K} \cdot \text{HF}_2$ 、 $\text{Li} \cdot \text{HF}_2$ および



上記式(II)で表わされるピリリウムもしくはピリジニウムカチオンは、式(III)で表わされるカチオンと $\text{C}\ell\text{O}_4^-$ 、 BF_4^- 、 $\text{AlC}\ell_4^-$ 、 $\text{FeC}\ell_4^-$ 、 $\text{SnC}\ell_2^-$ 、 PF_6^- 、 $\text{PC}\ell_6^-$ 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 HF_2^- 等のアニオンとの塩を支持電解質として用いて適当な有機

(14)

溶媒に溶解することによつて得られる。そのような塩の具体例としては



(15)

も良好な電池性能を有する電池を得ることはできない。

ドーブ量は電解の際に流れた電気量をコントロールすることによつて自由に制御することができる。一定電流下でも一定電圧下でもまた電流および電圧の変化する条件下のいずれの方法でドーピングを行なつてもよい。ドーピングの際の電流値、電圧値およびドーピング時間等は、用いるポリアセンキノンラジカル重合体の種類、嵩さ密度、面積、ドーバントの種類、電解液の種類、要求される電気伝導度によつて異なるので一概に規定することはできない。電気化学的ドーピングの際の電解液の有機溶媒としては例えばエーテル類、ケトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、硫黄化合物、塩素化炭化水素類、エステル類、カーボネート類、ニトロ化合物、リン酸エステル系化合物、スルホラン系化合物等を用いることができるが、これらのうちでもエーテル類、ケトン類、ニトリル類、塩素化炭化水素類、カーボネート類、スルホラン系化合物が好ましい。これらの代表例とし

(17)

等をあげることができる。

上記式(III)または(IV)で表わされるカルボニウム・カチオンの具体例としては $(C_6H_5)_3C^+$ 、 $(CH_3)_3C^+$ 、 $H_2C^+=C_6H_5$ 、 $H_2C^+=O$ をあげることができる。

これらのカルボニウムカチオンは、それらと陰イオンの塩(カルボニウム塩)を支持電解質として適当な有機溶媒に溶解することによつて得られる。ここで用いられる陰イオンの代表例としては、 BF_4^- 、 $AlCl_4^-$ 、 $AlBr_3Cl^-$ 、 $FeCl_4^-$ 、 $SnCl_4^-$ 、 PF_6^- 、 PCl_4^- 、 $SbCl_6^-$ 、 SbF_6^- 、 ClO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 等をあげることができ、また、カルボニウム塩の具体例としては、例えば $(C_6H_5)_3C \cdot BF_4$ 、 $(CH_3)_3C \cdot BF_4$ 、 $HCO \cdot AlCl_4$ 、 $HCO \cdot BF_4$ 、 $C_6H_5CO \cdot SnO_2$ 等をあげることができる。

ポリアセンキノンラジカル重合体にドーブされるドーバントの量は、高分子の繰り返し単位1モルに対して2~300モルであり、好ましくは10~200モルである。ドーブしたドーバントの量が2モル未満でも300モルを越えて

(16)

ては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アニソール、モノグリム、アセトニトリル、プロピオニトリル、4-メチル-2-ペンタノン、ブチロニトリル、1,2-ジクロロエタン、 α -ブチロラクトン、ジメトキシエタン、メチルフォルメイト、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルチオホルムアミド、スルホラン、3-メチルスルホラン、リン酸トリメチル、リン酸トリエチルおよびこれらの混合溶媒等をあげることができるが、必ずしもこれ等に限定されるものではない。

本発明の電池において、ポリアセンキノンラジカル重合体または該ラジカル重合体にドーバントをドーブして得られる電導性ラジカル重合体を正極または負極として用いる場合、電池の電解液の支持電解質は前記の電気化学的ドーピングの際に用いたものと同様のものが用いられ、ドーピング方法も前記方法および従来公知の方法(J.C.S.

(18)

Chem. Comm., 1981, 317) に準じて行なうことができる。

本発明の電池において用いられる電解質の濃度は用いる正極および負極の種類、充・放電条件、作動温度、電解質の種類および有機溶媒の種類等によつて異なるので一概に規定することはできないが、通常は0.001~10モル/lの範囲であり、過飽和の状態でも使用することができる。

本発明において、ポリアセンキノラジカル重合体または該ラジカル重合体にドーパントをドーブして得られる電導性ラジカル重合体は、電池の(i)正極または(ii)負極のいずれか一方の電極として用いることができる。(ii)のタイプの電池の場合、対極として用いる活物質としてはポリアセンキノラジカル重合体以外の共役系高分子化合物またはポーリングの電気陰性度が1.6を超えない金属を用いることができる。また(iii)のタイプの電池の場合、対極の活物質としてはポリアセンキノラジカル重合体以外の共役系高分子化合物を用いることができる。ポリアセンキノラジカル重合体

(19)

としては種々の組合せが考えられるが、好ましい組合せの電池としてはアセチレン高重合体を(CH) x とし、ポリアセンキノラジカル重合体をポリアセンキノンとすると、(CH) x (正極)/ポリアセンキノン(負極)、ポリ(p-フェニレン) (正極)/ポリアセンキノン(負極)、ポリアセンキノン(正極)/(CH) x (負極)、ポリアセンキノン(正極)/Li またはAl (負極)等があげられ、特に好ましい組合せの電池としては(C H) x (正極)/ポリアセンキノン(負極)、ポリ(p-フェニレン) (正極)/ポリアセンキノン(負極)等をあげることができる。

本発明で用いられるポーリングの電気陰性度が1.6を超えない金属としては、リチウム、ナトリウム等のアルカリ金属、アルミニウム、マグネシウムまたはこれらの合金等をあげることができる。これらの中でもリチウムおよびアルミニウムが好ましい。これらの金属は一般のリチウム電池のそれと同様にシート状として用いてもよいし、またはそのシートをニッケルまたはステンレスの網に

(21)

以外の共役系高分子化合物としては、アセチレン高重合体、ポリ(p-フェニレン)、ポリ(m-フェニレン)、ポリピロール、ポリ(2,5-チエニレン)、ポリ(3-メチル-2,5-チエニレン)、ポリ(フェニレンサルファイド)、ポリ(フェニルアセチレン)、ポリ(アリーレンキノン)類、ポリ(アゾフェニレン)、ポリ(シッフ塩基)、ポリ(アミノキノン)類、ポリ(ベンツイミダゾール)類、および特開昭57-195731号に記載されている電気活性ポリマー等をあげることができるが、必ずしもこれ等に限定されるものではない。前記の共役系高分子化合物のうち、ポリ(アリーレンキノン)類、ポリ(アゾフェニレン)、ポリ(シッフ塩基)、ポリ(アミノキノン)類、ポリ(ベンツイミダゾール)類、の具体例については、J. E. KATON 編、土田英俊訳「高分子有機半導体」(昭晃堂、1972年発行)のP. 87~P. 112に記載されている。

ポリアセンキノラジカル重合体を正極または負極のいずれか一方の極に用いた電池のタイプと

(20)

圧着したものでもよい。

本発明において必要ならばポリエチレン、ポリプロピレンのごとき合成樹脂の多孔質膜や天然繊維紙を隔膜として用いても一向に差し支えない。

また、本発明の電池は薄い電池でよく、紙のように薄い電池でさえよく、複数の層を互いに積み重ねて直列または並列に互いに結合してもよく、或いは一本の長い電池をそれ自体を巻くかまたは螺旋状にしてもよい。

本発明のポリアセンキノラジカル重合体または該ラジカル重合体にドーパントをドーブして得られる電導性ラジカル重合体を正極または負極のいずれか一方の電極として用いた電池は、高エネルギー密度を有し、充・放電効率が高く、サイクル寿命が長く、自己放電率が小さく、放電時の電圧の平坦性が良好である。また、本発明の電池は、軽量、小型で、かつ高いエネルギー密度を有するからポータブル機器、電気自動車、ガソリン自動車および電力貯蔵用バッテリーとして最適である。

以下に、実施例および比較例をあげて本発明を

(22)

さらに詳細に説明する。

実施例 1

〔ポリアセンキノノンラジカル重合体の合成〕

ナフタレン：無水ピロメリット酸： ZnCl_2 = 1 : 1 : 2 (モル比) の混合物を J. Phys. Chem., 66, 2085 (1962) に記載されている方法と全く同様の方法で反応および後処理を行なつて黒色粉末のポリアセンキノノンラジカル重合体を得た。得られた黒色粉末の重合体を 10 ton/cm^2 の圧力で加圧成型してシート状成形品を得た。

〔膜状アセチレン高重合体の製造〕

窒素雰囲気下で内容積 500 ml のガラス製反応容器に 1.7 ml のチタニウムテトラブトキサイドを加え、 30 ml のアニソールに溶かし、次いで 2.7 ml のトリエチルアルミニウムを攪拌しながら加えて触媒溶液を調製した。

この反応容器を液体窒素で冷却して、系中の窒素ガスを真空ポンプで排気した。次いで、この反応容器を -78°C に冷却し、触媒溶液を停止したままで、1気圧の圧力の精製アセチレンガスを吹

(23)

同じ大きさの小片を切り出して負極とした。正極と負極の間の距離は 3 mm にした。 $\text{Et}_4\text{N} \cdot \text{BF}_4$ の濃度が 1.0 モル/l のスルホラン溶液を電解液として用い、一定電流下 (0.5 mA/cm^2) で 70 分間充電を行ない (ドーピング量 8 モル/l に相当する電気量)、充電終了後、直ちに一定電流下 (0.5 mA/cm^2) で、放電を行ない電圧が 1.0 V になったところで再度前記と同じ条件で充電を行なうという充・放電の繰り返し試験を行なつたところ、繰り返し回数が 329 回まで可能であつた。

10 回目の繰り返し試験の結果から、活物質 1 kg に対するエネルギー密度 (理論エネルギー密度) は $264 \text{ W} \cdot \text{hr/kg}$ であり、充・放電効率率は 91% であつた。また、放電時に電圧が 1.5 V に低下するまでに放電された電気量の全放電電気量に対する割合は 93% であつた。

また、充電した状態で 48 時間放置したところその自己放電率は 4% であつた。

比較例 1

〔電池実験〕

(25)

き込んだ。

直ちに、触媒溶液表面で重合が起り、膜状のアセチレン高重合体が生成した。アセチレン導入後、 49 分で反応容器系内のアセチレンガスを排気して重合を停止した。窒素雰囲気下で触媒溶液を注射器で除去した後、 -78°C に保つたまま精製トルエン 100 ml で 5 回繰り返し洗浄した。トルエンで膨潤した膜状アセチレン高重合体は、フィブリルが密に絡み合った均一な膜状膨潤物であつた。次いでこの膨潤物を真空乾燥して金属光沢を有する赤紫色の厚さ $85 \mu\text{m}$ で、シス含量 98% の膜状アセチレン高重合体を得た。また、この膜状アセチレン高重合体の嵩密度は 0.45 g/cc であり、その電気伝導度 (直流四端子法) は 20°C で $3.2 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であつた。

〔電池実験〕

前記の方法で得られた膜状アセチレン高重合体より、幅が 0.5 cm で長さが 2.0 cm の小片を切り出して正極とし、同じく前記の方法で得られたシート状ポリアセンキノノンラジカル重合体より上記と

(24)

実施例 1 で得られた膜状アセチレン高重合体を正極および負極の両極に用いた以外は、実施例 1 と全く同様の方法で電池の充・放電繰り返し実験を行なつたところ、繰り返し回数が 198 回目まで充電が不可能となつた。試験後、膜状アセチレン高重合体を取り出してみると、膜は破壊されており、その一部を元素分析、赤外分光法により解析したところ、大巾な劣化を受けていた。また、電解液も茶色に着色していた。

10 回目の繰り返し試験の結果から、この電池の理論エネルギー密度は $252 \text{ W} \cdot \text{hr/kg}$ で充・放電効率は 87% であつた。また、放電時に電圧が 1.5 V に低下するまでに放電された電気量の全放電電気量に対する割合は 87% であつた。

また、充電した状態で 48 時間放置したところ、その自己放電率は 13% であつた。

実施例 2

〔電池実験〕

実施例 1 の〔電池実験〕で用いた電解液の代りに $(\text{Bu}_4\text{N})^+(\text{C}_2\text{O}_4)^-$ 濃度が 0.5 モル/l の 3

(26)

試験を行ない表に示す結果を得た。

表 電池 実験

実施例 番号	芳香族 化合物	酸 無 水 物	サイクル寿命 (回)
3	ビフェニル	無水ピロメリット酸	321
4	ビレ ン	無水フタル酸	349
5	アズレン	無水ピロメリット酸	308
6	アンスラセン	無水ピロメリット酸	317

実施例 7

実施例1で得られたポリアセンキノンラジカル重合体を正極に、リチウム金属を負極にしてLiBF₄の濃度が1.0モル/lのプロピレンカーボネート溶液を電解液として用い、一定電流下(1.0 mA/cm²)で90分間充電を行ない、充電終了後、直ちに一定電流下(1.0 mA/cm²)で放電を行ない電圧が2.5 Vになったところで再度前記と同じ条件で充電を行なうという充・放電の繰り返し試験を行なったところ、344回までの繰り返しが可能であつた。

(27)

(28)

能であつた。

実施例 8

Bull. Chem. Soc. Japan., 51, 2091 (1978)に記載されている方法で製造したポリ(バフェニレン)を1 ton/cm²の圧力で0.5 cm × 2.0 cmの幅に成形したものを負極とし、実施例1で得られたポリアセンキノンラジカル重合体を正極とした以外は実施例1と全く同じ方法で〔電池実験〕を行なった結果、充・放電の繰り返し試験352回まで、可能であつた。この電池のエネルギー密度は279 W・hr/Kgであり、充・放電効率は96%であつた。また、充電したまま48時間放置したところその自己放電率は7%であつた。

(29)

—402—

特許出願人 昭和電工株式会社
株式会社 日立製作所
代 理 人 弁理士 菊地 精一

メチル・スルホランとジメトキシエタンの1:1(重量比)の混合溶媒を用いた以外は実施例1と全く同様の方法で電池実験を行なったところ、充・放電の繰り返しは340回まで可能であつた。

10回目の繰り返し試験の結果から、この電池の理論エネルギー密度は270 W・hr/Kgであり、充・放電効率は93%であつた。また放電時に電圧が1.5 Vに低下するまでに放電された電気量の全放電電気量に対する割合は91%であつた。

また、充電した状態で48時間放置したところその自己放電率は3%であつた。

実施例 3~6

実施例1の〔ポリアセンキノンラジカル重合体の合成〕で用いたナフタリンと無水ピロメリット酸の代りに表に示した芳香族化合物と酸無水物を用いた以外は実施例1と全く同様の方法でポリアセンキノンラジカル重合体を合成した。次いでこの重合体を10 ton/cm²の圧力で加圧成形してシート状としたものを負極にした以外は実施例1の〔電池実験〕と全く同様の方法で電池の繰り返し